

EUROPEAN PATENT OFFICE

'FOR'
Duplex

10,649,946
Dec-03, 2003

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000090734
PUBLICATION DATE : 31-03-00

APPLICATION DATE : 16-09-98
APPLICATION NUMBER : 10282010

APPLICANT : MURATA MFG CO LTD;

INVENTOR : OMURA TAKASHI;

INT.CL. : H01B 1/16 H01L 31/04

TITLE : CONDUCTIVE PASTE, AND SOLAR BATTERY USING IT

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide conductive paste for forming an electrode on a p-type Si semiconductor substrate that can thin an electrode film with securing a desired solar battery characteristic, and provide the solar battery having the electrode formed using the conductive paste.

SOLUTION: Aluminum containing organic compound is added to conductive paste formed by mixing aluminum powder, glass frit, and organic vehicle. Mixing ratio of the aluminum powder, the glass frit, the organic vehicle, and the aluminum containing organic compound is set to be aluminum powder: 50.0-75.0 wt.%, glass frit: 0.5-5.0 wt.%, organic vehicle: 20.0-30.0 wt.%, and aluminum containing organic compound: 1.0-15.0 wt.% (Al metal content: 0.01-3.0 wt.%). A back surface electrode is formed on a p-type Si semiconductor substrate by coating and baking this conductive paste.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-90734

(P2000-90734A)

(43) 公開日 平成12年3月31日 (2000.3.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
H 0 1 B 1/16		H 0 1 B 1/16	A 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	H 5 G 3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-282010

(22) 出願日 平成10年9月16日 (1998.9.16)

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 大村 孝

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(74) 代理人 100092071

弁理士 西澤 均

Fターム(参考) 5F051 CB27 FA10 FA15 FA24 FA30
GA04

5G301 DA04 DA22 DA34 DA35 DA36
DA38 DA42 DD01

(54) 【発明の名称】 導電性ペースト及びそれを用いた太陽電池

(57) 【要約】

【課題】 所望の太陽電池特性を確保しつつ電極膜厚を薄くすることが可能な、p型Si半導体基板への電極形成用の導電性ペースト、及び該導電性ペーストを用いて形成した電極を備えた太陽電池を提供する。

【解決手段】 アルミニウム粉末、ガラスフリット、有機質ビヒクルを配合してなる導電性ペーストにアルミニウム含有有機化合物を添加する。また、アルミニウム粉末、ガラスフリット、有機質ビヒクル及びアルミニウム含有有機化合物の配合割合を、アルミニウム粉末：50.0～75.0重量%、ガラスフリット：0.5～5.0重量%、有機質ビヒクル：20.0～30.0重量%、アルミニウム含有有機化合物：1.0～15.0重量% (Al金属換算：0.01～3.0重量%) とする。上記の導電性ペーストを塗布して焼き付けることによりp型Si半導体基板に裏面電極を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】p型Si半導体基板上への電極形成用の導電性ペーストであって、

アルミニウム粉末、ガラスフリット、有機質ビヒクル及びアルミニウム含有有機化合物を含有することを特徴とする導電性ペースト。

【請求項2】アルミニウム粉末、ガラスフリット、有機質ビヒクル及びアルミニウム含有有機化合物の配合割合を、

アルミニウム粉末 : 50.0～75.0重量%

ガラスフリット : 0.5～5.0重量%

有機質ビヒクル : 20.0～30.0重量%

アルミニウム含有有機化合物 : 1.0～15.0重量%

(Al金属換算 : 0.01～3.0重量%)としたことを特徴とする請求項1記載の導電性ペースト。

【請求項3】前記アルミニウム含有有機化合物が、アルミニウムレジネート、ステアリン酸アルミニウム、オレイン酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムブトキシドからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1又は2記載の導電性ペースト。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載の導電性ペーストを塗布して焼き付けることにより形成した電極を備えた太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本願発明は、半導体用電極、特に結晶系Si太陽電池のp型Si半導体用として用いるのに適した導電性ペースト、及びそれを用いて形成さ

れた電極を有する太陽電池に関する。

【0002】

【従来の技術】p型半導体基板上に電極が形成された電子部品の一つに、図1に示すような太陽電池がある。この太陽電池においては、厚さ300～400 μ mのp型Si半導体基板1が用いられており、このp型Si半導体基板1の受光面側には、0.3～0.5 μ mのn型不純物層2及び光電変換効率を高めるための反射防止膜3が形成されており、さらにこの反射防止膜3を貫通して、p型Si半導体基板1のn型不純物層2に達するように、n型Si半導体用のグリッド電極4が形成されている。

【0003】また、p型Si半導体基板1の裏面側には、そのほぼ全面に裏面電極5が形成されている。なお、この裏面電極5は、通常、アルミニウム粉末、ガラスフリット及び有機質ビヒクルを配合した導電性Alペーストを、p型Si半導体基板1の裏面に塗布した後、Alの融点(660℃)以上の温度で焼成することにより形成されている。そして、この裏面電極5が形成される際に、裏面電極5とp型Si半導体基板1の界面(Al/Si界面)のp型Si半導体基板1側にAl-Si合金層6が形成され、生成キャリアの裏面電極5における再結合が抑制され、結果として、生成キャリアの収集効率が向上するBSF効果が得られる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来の、アルミニウム粉末、ガラスフリット及び有機質ビヒクルを配合してなる導電性Alペーストを用いた場合、焼成時に裏面電極(Al電極膜)5やAl-Si合金層6と、p型Si半導体基板1との線熱膨張係数の差(表1参照)により、p型Si半導体基板1に、通常、裏面電極5の形成面側が凹面となるような反りが生じる。

【0005】

【表1】

	Si	Al	Al-Si共晶合金
線熱膨張係数 (ppm)	9.6	23.5	20.5

【0006】このようにp型Si半導体基板に反りが生じると、太陽電池を製造する工程で割れなどが発生して歩留まりが低下するという問題点がある。

【0007】また、p型Si半導体基板の厚みを薄くすると反り量が増大するため、p型Si半導体基板の薄層化が制約され、p型Si半導体基板の薄層化によるコストダウンの妨げになるという問題点がある。

【0008】また、p型Si半導体基板の反り量を低減する方法として、電極膜厚を薄くする方法が知られているが、電極膜厚を薄くすると、Al-Si合金の生成量が少なくなり、十分なBSF効果を得ることができなく

なり、太陽電池特性が低下するという問題点がある。

【0009】本願発明は、上記問題点を解決するものであり、所望の太陽電池特性を確保しつつ電極膜厚を薄くすることが可能な、p型Si半導体基板への電極形成用の導電性ペースト、及び該導電性ペーストを用いて形成した電極を備えた太陽電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本願発明(請求項1)の導電性ペーストは、p型Si半導体基板上への電極形成用の導電性ペーストであっ

て、アルミニウム粉末、ガラスフリット、有機質ビヒクル及びアルミニウム含有有機化合物を含有することを特徴としている。

【0011】アルミニウム(A1)粉末、ガラスフリット、有機質ビヒクルを配合するとともに、さらにアルミニウム(A1)含有有機化合物を含有させることにより、焼成工程で、A1含有有機化合物が分解して、金属アルミニウムが生成し、p型Si半導体基板と効率よく反応するため、電極膜厚を薄くしても、電極とp型Si半導体基板との界面に、所望の特性を実現するために必要なAl-Si合金を生成させることが可能になり、十分なBSF効果を得ることが可能になる。したがって、本願発明の導電性ペーストを用いることにより、所望の太陽電池特性を確保しつつ電極膜厚を薄くすることが可能になり、p型Si半導体基板の反り量を小さくして、歩留まりを向上させることが可能になるとともに、Si半導体基板の薄層化によるコストダウンを図ることが可能になる。

【0012】また、請求項2の導電性ペーストは、アルミニウム粉末、ガラスフリット、有機質ビヒクル及びアルミニウム含有有機化合物の配合割合を、

アルミニウム粉末 : 50.0～75.0重量%

ガラスフリット : 0.5～5.0重量%

有機質ビヒクル : 20.0～30.0重量%

アルミニウム含有有機化合物 : 1.0～15.0重量%

(A1金属換算 : 0.01～3.0重量%)としたことを特徴としている。

【0013】A1粉末の配合割合を50.0～75.0重量%の範囲としたのは、A1粉末の割合が50.0重量%未満になると電極の焼結密度が低くなり、電極膜の抵抗が大きくなって特性が低下し、また、75.0重量%を超えると導電性ペーストの印刷性が低下することによる。

【0014】また、ガラスフリットの配合割合を0.5～5.0重量%の範囲としたのは、ガラスフリットの割合が0.5重量%未満になると電極-p型Si半導体基板の接着強度が低下し、5.0重量%を超えると電極-p型Si半導体基板界面にガラスが偏析して電氣的接触を阻害することによる。

【0015】また、有機質ビヒクルの配合割合を20.0～30.0重量%の範囲としたのは、有機質ビヒクルの割合が20.0重量%未満になると導電性ペーストの印刷性が低下し、30.0重量%を超えると電極の焼結密度が低下して電極膜の抵抗が大きくなり、特性が低下することによる。

【0016】また、A1含有有機化合物の配合割合を

1.0～15.0重量%の範囲としたのは、A1含有有機化合物の割合が1.0重量%未満になると十分な添加効果が得られず、また、15.0重量%を超えると電極焼結密度が低下し、電極膜の抵抗増大による太陽電池特性の劣化を招くことによる。

【0017】また、請求項3の導電性ペーストは、前記アルミニウム含有有機化合物が、アルミニウムレジネート、ステアリン酸アルミニウム、オレイン酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムブトキシドからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴としている。

【0018】アルミニウム含有有機化合物としては、特に制約はなく、アルミニウムを含有する種々の有機化合物を用いることが可能であるが、その中でも、特に、アルミニウムレジネート、ステアリン酸アルミニウム、オレイン酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムブトキシドからなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることにより、本願発明の効果を確実に奏させることが可能になり、本願発明を実効あらしめることができる。

【0019】また、本願発明(請求項4)の太陽電池は、請求項1～3のいずれかに記載の導電性ペーストを塗布して焼き付けることにより形成した電極を備えていることを特徴としている。

【0020】請求項1～3のいずれかに記載の導電性ペーストを用いて電極を形成した場合、太陽電池特性を確保しつつ電極膜厚を薄くし、p型Si半導体基板の反りを低減することができるようになる。すなわち、従来は電極膜厚を50～60μmとすることが必要であったものを、太陽電池特性を損なうことなく(すなわち、p型Si半導体基板の電極形成面に形成されるAl-Si合金層の生成量を減らすことなく)20～30μmにまで薄くすることが可能になり、p型Si半導体基板の反りを防止して、歩留まりを向上させることが可能になる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本願発明の実施の形態を示して、その特徴とするところをさらに詳しく説明する。なお、この実施形態では、太陽電池用のp型Si半導体基板に電極を形成する場合に用いられる導電性ペーストを例にとって説明する。

【0022】まず、アルミニウム粉末50.0～75.0重量%、ガラスフリット0.5～5.0重量%、有機質ビヒクル20.0～30.0重量%を含有するとともに、各種のA1含有有機化合物を、表2に示すような割合で含有する導電性ペーストを調製した。

【0023】具体的には、ニトロセルロースをターピネオールに溶解してなる有機質ビヒクルに、球状のA1粉末と、軟化点585℃のB-Si-Pb系ガラスフリッ

トを加えた後、Al含有有機化合物（例えば市販のAlレジネートR1058（N. E. ケムキャット（株）製）など）を添加し、Al粉末が扁平に潰れないように留意しながら、周知の金属ロールを用いて十分に混練して導電性ペーストを得た。

【0024】なお、本願発明の導電性ペーストに用いるAl粉末としては、比表面積が大きすぎてAl粉末の表面酸化が進みすぎることを防止する一方、p型Si半導体基板との間の反応性を確保する見地から、平均粒径が5～20 μ mのアトマイズ粉などのような球形粉末を用いることが望ましい。

【0025】また、本願発明の導電性ペーストに用いるガラスフリットとしては、上述のような、B-Si-Pb系ガラスフリットが好ましいガラスフリットとして用いられるが、ガラスフリットはこれに限られるものではなく、650～800℃の温度で焼成することにより、p型Si半導体基板と良好な接着性（接合性）を示す種々のガラスフリットを好適に用いることが可能である。なお、その他の好ましいガラスフリットの例としては、B-Si-Bi系、B-Si-Zn系、Si-Bi-Pb系などが挙げられる。

【0026】また、有機質ビヒクルとしては、上述のように、ニトロセルロースをターピネオールに溶解したものに限らず、焼成後に灰分が残留しないエチルセルロースやニトロセルロースのような繊維系樹脂、アクリル樹脂、アルキッド樹脂などから選択された少なくとも1種をターピネオールやセロソルブなどの有機溶剤に溶解した種々のものを用いることが可能である。

【0027】また、添加物であるAl含有有機化合物としては、アルミニウムレジネート、ステアリン酸アルミニウム、オレイン酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムブトキシドから選ばれる少なくとも1種を用いることが可能であり、さらにAlを含有するその他の有機化合物を用いることが可能である。

【0028】なお、これらのAl含有有機化合物は、粉末で添加してもよいが、適当な溶媒に溶解して液体で添加した場合、ペースト中での分散度が向上し、界面のAl-Si合金層6の生成が促進され、十分なBSF効果

を得ることが可能になり好ましい。

【0029】上記のようにして調製した導電性ペーストを用いて、p型Si半導体基板の裏面側のほぼ全面に裏面電極（Al電極）を形成することにより、図1に示すような太陽電池を製造した。

【0030】なお、図1に示す太陽電池は、従来の技術の欄でも説明したように、厚さ300～400 μ mのp型Si半導体基板1の受光面側に、0.3～0.5 μ mのn型不純物層2及び反射防止膜3が形成され、かつ、反射防止膜3を貫通してn型不純物層2に達するグリッド電極4が形成されているとともに、p型Si半導体基板の裏面のほぼ全面に裏面電極（Al電極）5が形成され、裏面電極5とp型Si半導体基板1の界面にAl-Si合金層6が形成された構造を有している。

【0031】なお、この太陽電池の作製手順は以下の通りである。まず、p型Si半導体基板1の受光面側に所定深さのn型不純物層2が形成されたpn接合を有し、さらに、反射防止膜3が形成されたp型Si半導体基板を用意する。そして、反射防止膜3上に、受光面用Agペーストをグリッド状に印刷、塗布し、乾燥する。続いて、p型Si半導体基板1の裏面側に、上記のAl含有有機化合物を添加した導電性ペーストをほぼ全面にスクリーン印刷法により塗布する。それから、導電性ペーストを乾燥させた後、近赤外線焼成炉を用いて、最高温度750℃で焼成し、受光面のグリッド電極4及び裏面電極5を形成することにより、図1に示すような太陽電池を得る。

【0032】なお、この実施形態の太陽電池においては、十分なBSF効果を得るために、従来の太陽電池の場合には50～60 μ mの膜厚が必要であった裏面電極の厚みを、表2の試料No. 1～10に示すように20～30 μ mの膜厚としている。

【0033】上記のようにして作製した太陽電池について、従来の導電性ペーストと、Al含有有機化合物を添加した本願発明の実施形態の導電性ペーストを用いた場合における、裏面電極の膜厚と、p型Si半導体基板の反り量及び太陽電池特性（FF値）の関係などを表2に示す。

【0034】

【表2】

試料 番号	A1含有有機化合物			裏面電極 の膜厚 (μm)	基板の反 り量 (μm)	太陽電池 特性FF 値 (—)
	A1含有有機化合物の種類	A1含有有機化合物添加量 (重量%)	金属A1 としての 添加量 (重量%)			
従来例1*	無添加	0	0	52.3	108.0	0.746
従来例2*	無添加	0	0	23.2	59.8	0.686
1	アルミニウムレジ ネート	10.0	0.5	23.5	59.2	0.763
2	オレイン酸アルミ ニウム	15.0	0.5	25.0	48.3	0.721
3	アルミニウムブト キシド	4.6	0.5	24.1	57.4	0.735
4	ラウリン酸アルミ ニウム	11.6	0.5	24.6	52.0	0.718
5	ステアリン酸アル ミニウム・モノ	6.4	0.5	21.3	49.6	0.735
6	ステアリン酸アル ミニウム・ジ	11.6	0.5	20.3	45.0	0.715
7	ステアリン酸アル ミニウム・トリ	15.0	0.5	26.1	46.4	0.751
8	アルミニウムトリ イソプロポキシド	3.8	0.5	22.6	58.4	0.724
9	乳酸アルミニウム	5.5	0.5	24.6	50.7	0.754
10	アルミニウムアセ チルアセトネート	6.0	0.5	23.8	56.4	0.744

*従来例1は裏面電極の膜厚を現行レベルとしたもの

*従来例2は裏面電極の膜厚を小さくして基板の反り量が小さくなるようにしたもの

【0035】p型Si半導体基板1の反り量は、 $10\text{mm} \times 37.5\text{mm} \times 200\mu\text{m}$ (t)の基板に導電性ペーストを塗布して焼成した場合の、図2に示す距離Xの値である。なお、製造工程において不具合が発生しない反り量の目標値は、 $60.0\mu\text{m}$ 以下であり、太陽電池特性(FF値)は0.710以上である。

【0036】表2に示すように、従来の導電性ペーストを用いて裏面電極を形成した場合、0.710以上のFF値を得ようとする、裏面電極(A1電極)を従来例1のように $50\mu\text{m}$ 以上にしなければならず、p型Si半導体基板の反り量が大きくなり、また、反り量を小さくするために、従来例2のように裏面電極の厚みを小さくすると、FF値が0.7未満となり、所望の太陽電池特性を得ることができなくなる。

【0037】これに対し、本願発明の実施形態にかかる導電性ペーストを用いて裏面電極を形成した場合、裏面電極の膜厚を $20.3 \sim 26.1\mu\text{m}$ と薄くしても、FF値0.710以上の太陽電池特性を得ることが可能である。また、裏面電極の膜厚を上記のように薄くしているので、p型Si半導体基板の反り量を小さくして、製

造工程における歩留まりを向上させることが可能になる。

【0038】なお、本願発明は、上記実施形態に限定されるものではなく、導電性ペーストを構成する各材料の配合割合や、太陽電池の構造などに関し、発明の要旨の範囲内において、種々の応用、変形を加えることが可能である。

【0039】

【発明の効果】上述のように、本願発明(請求項1)の導電性ペーストは、A1粉末、ガラスフリット、有機質ビヒクルを配合するとともに、さらにA1含有有機化合物を配合しているので、焼成工程でA1含有有機化合物が分解し、金属アルミニウムが生成して、p型Si半導体基板と効率よく反応するため、電極膜厚を薄くしても所望の太陽電池特性を確保することが可能になる。そして、電極膜厚を薄くすることが可能になる結果、歩留まりを向上させることが可能になるとともに、p型Si半導体基板の薄層化によるコストダウンを図ることが可能になる。

【0040】また、請求項2の導電性ペーストのよう

に、アルミニウム粉末、ガラスフリット、有機質ビヒクル及びアルミニウム含有有機化合物の配合割合を、アルミニウム粉末50.0～75.0重量%、ガラスフリット0.5～5.0重量%、有機質ビヒクル20.0～30.0重量%、アルミニウム含有有機化合物1.0～15.0重量% (Al金属換算: 0.01～3.0重量%) とすることにより、さらに確実に、所望の太陽電池特性を確保しつつ、電極膜厚を薄くすることが可能になる。

【0041】また、請求項3の導電性ペーストのように、Al含有有機化合物として、アルミニウムレジネート、ステアリン酸アルミニウム、オレイン酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムブトキシドからなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることにより、本願発明の効果を確実に奏させることが可能になり、本願発明を実効あらしめることができる。

【0042】また、本願発明(請求項4)の太陽電池のように、請求項1～3のいずれかに記載の導電性ペーストを用いて電極を形成した場合、太陽電池特性を確保し

つつ電極膜厚を薄くし、p型Si半導体基板の反りを低減することができるようになる。すなわち、従来は電極膜厚を50～60 μ mとすることが必要であったものを、太陽電池特性を損なうことなく(すなわち、p型Si半導体基板の電極形成面に形成されるAl-Si合金層の生成量を減らすことなく)20～30 μ mにまで薄くすることが可能になり、p型Si半導体基板の反りを防止して、歩留まりを向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

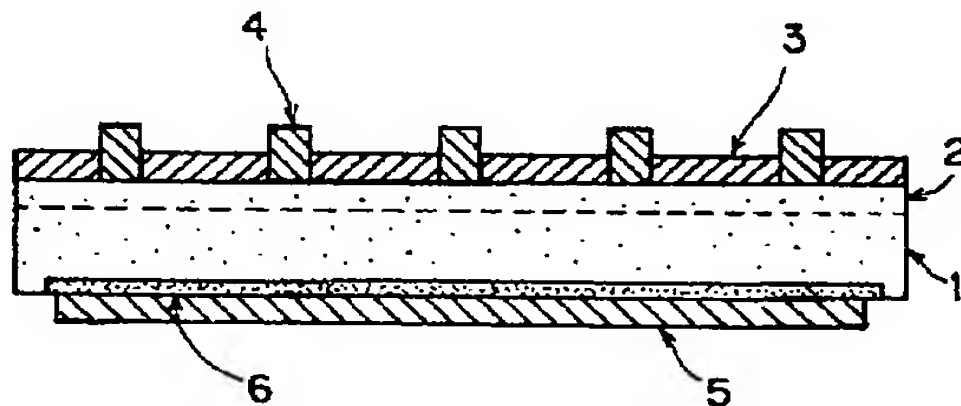
【図1】本願発明の一実施形態にかかる太陽電池の構造を示す図である。

【図2】p型Si半導体基板の反り量を示す模式図である。

【符号の説明】

- | | |
|---|------------|
| 1 | p型Si半導体基板 |
| 2 | n型不純物層 |
| 3 | 反射防止膜 |
| 4 | グリッド電極 |
| 5 | 裏面電極(Al電極) |
| 6 | Al-Si合金層 |

【図1】



【図2】

